

POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION

Patent Number: JP2166151
Publication date: 1990-06-26
Inventor(s): OKITA SHIGERU; others: 02
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP2166151
Application Number: JP19880321615 19881219
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L59/02
EC Classification:
Equivalents: JP2057206C, JP7091440B

Abstract

PURPOSE:To obtain the title composition improved in heat stability, oil resistance, hydrolysis resistance, base resistance and mechanical properties by mixing a polyoxymethylene with a hindered phenol, a specified metal salt and a saponified PVA polymer.

CONSTITUTION:100 pts.wt. polyoxymethylene (a) is mixed with 0.001-5 pts.wt. hindered phenol (b) of an MW ≥ 300 , which is a compound of a phenolic structure having a 1-6 C alkyl group on one side of the OH group, 0.001-5 pts.wt. at least one metal salt (c) selected from among a hydroxide of an alkali (alkaline earth) metal and an alkali (alkaline earth) metal salt of a carboxylic acid [e.g. $\text{Ca}(\text{OH})_2$] and 0.001-5 pts.wt. at least one saponified PVA polymer (d) (e.g. ethylene/vinyl alcohol copolymer) selected from among fully and partially saponified ethylene/vinyl acetate copolymers and fully and partially saponified PVAs.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-166151

⑬ Int. Cl.⁸
C 08 L 59/02
//C 08 L 59/02
31:04

識別記号
LMP

庁内整理番号
8215-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ポリオキシメチレン組成物

⑯ 特 願 昭63-321615

⑰ 出 願 昭63(1988)12月19日

⑱ 発 明 者 沖 田 茂 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 山 本 昇 司 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 発 明 者 山 本 善 行 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1 発明の名称

ポリオキシメチレン組成物

2 特許請求の範囲

(1) ポリオキシメチレン100重量部に対して

(a) 分子量300以上のヒンダードフェノール
0.001～5重量部

(b) アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類
金属の水酸化物、カルボン酸のアルカリ金
属塩、カルボン酸のアルカリ土類金属塩か
ら選ばれる少なくとも一種0.001～5重量
部

(c) エチレン/酢酸ビニル共重合体の完全ケ
ン化物、部分ケン化物、ポリ酢酸ビニルの
完全ケン化物、部分ケン化物から選ばれる
少なくとも一種0.001～5重量部

を配合してなる樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱安定性、耐オイル性、耐加水分
解性、耐塩基安定性、機械物性に優れたポリオ
キシメチレン樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリオキシメチレンは結晶化度が高く、機械
物性の優れたエンジニアリングプラスチックと
して知られている。しかしながらその化学構造
上、非常に酸化劣化され易く、従来よりさまざ
まな耐熱安定剤の配合処方が検討されてきた。

たとえばポリオキシメチレンに対して、フェ
ノール系酸化防止剤、アルカリ土類金属塩類お
よび3級脂肪族アミンを添加混合して耐熱安定
性を向上させる技術が特公昭46-35980号公
報に開示されている。

また、ポリオキシメチレンの耐熱安定性を改
良する目的でポリオキシメチレンに対してポリ
ビニルアルコールやエチレン/酢酸ビニル共重
合体のケン化物を配合してなる組成物が特開昭
62-288648、62-288649号公報に開示さ
れている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら前記特公昭 46-35980 号公報に開示されている方法では比較的低分子量の脂肪族アミンを使用しているため、熔融状態では揮発してしまったり、アミン自体が分解してしまい、ポリオキシメチレンの耐熱安定性の向上は不十分であった。

また、前記特開昭 62-288648、62-288649 号公報に開示されているようにポリビニルアルコールやエチレン/酢酸ビニル共重合体のケン化物を配合しただけではポリオキシメチレンの耐熱安定性の向上はごく低いものであった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明を見出すに至った。

すなわち本発明は、

ポリオキシメチレン 100 重量部に対して

- (a) 分子量 300 以上のヒンダードフェノール 0.001 ~ 5 重量部
- (b) アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金

ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,6-ヘキサシクロール-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、2,4-ビス(ノ-オクタチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1,3,5-トリアジン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1-

異の水酸化物、カルボン酸のアルカリ金属塩、カルボン酸のアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも一種 0.001 ~ 5 重量部

- (c) エチレン/酢酸ビニル共重合体の完全ケン化物、部分ケン化物、ポリ酢酸ビニルの完全ケン化物、部分ケン化物から選ばれる少なくとも一種 0.001 ~ 5 重量部

を配合してなる樹脂組成物である。

本発明で使用するヒンダードフェノールとはヒドロキシル基の少なくとも片側に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を有するフェノール構造を有する化合物であり、分子量が 300 以上のものである。具体的には、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、2,2'-チオジエチレンビス(3-(3,5-ジ-tert-

ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、N,N'-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3,9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等があげられるが、中でも 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサシクロール-ビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1,3,5-トリメチ

ル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス(2-(3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンが好ましい。

分子量が300より小さいとブリード現象が見られ、成形品の外観を損なう上、耐熱安定性が低下するので好ましくない。

また、添加量はポリオキシメチレン100重量部に対して0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部である。0.001重量部より少ないとポリオキシメチレンの耐熱安定性が十分でなく、また5重量部より多いとブリード現象が見られたり機械物性が低下する。

本発明で使用するアルカリ金属の水酸化物としては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられるが水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウムが好ましい。

本発明で使用するアルカリ土類金属の水酸化物としては水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムが挙げられるが、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムが好ましい。

本発明で使用するカルボン酸のアルカリ金属塩としては、酢酸ナトリウム、アジピン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、リシノール酸ナトリウム、リシノール酸カリウム、乳酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、ベヘン酸ナトリウム、ベヘン酸カリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、テレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸カリウム、桂皮酸ナトリウム、桂皮酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム^キが挙げられるが、ステアリン酸ナトリウム、モンタン酸カリウムが好ましい。

本発明で使用するカルボン酸のアルカリ土類金属塩としては、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、アジピン酸マグネシウム、アジピン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、リシノール酸マグネシウム、リシノール酸カルシウム、リシノール酸バリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、乳酸マグネシウム、乳酸カルシウム、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸バリウム、ベヘン酸マグネシウム、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸バリウム、安息香酸マグネシウム、安息香酸カルシウム、安息香酸バリウム、テレフタル酸マグネシウム、テレフタル酸カルシウム、桂皮酸マグネシウム、桂皮酸カルシウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸マグネシウム、酪酸カルシウム^キが挙げられるが、ステアリン酸カルシウム、ステアリン

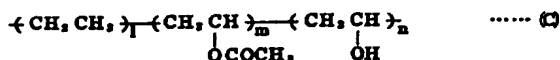
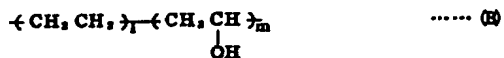
酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、リシノール酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸マグネシウム、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム/パルミチン酸カルシウム混合物、ステアリン酸マグネシウム/パルミチン酸マグネシウム混合物が好ましい。

前記のアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、カルボン酸のアルカリ金属塩、カルボン酸のアルカリ土類金属塩は無水塩であつても結晶水を含んでいてもかまわない。

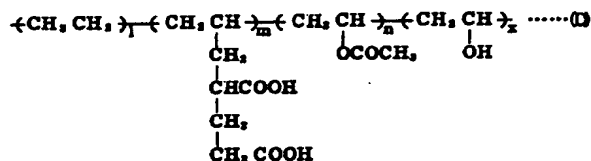
また添加量はポリオキシメチレン100重量部に対して0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部である。0.001重量部より少ないとポリオキシメチレンの耐熱安定性は十分でなく、5重量部を超えると機械物性が低下したり、耐熱安定性が低下する。

本発明で使用するエチレン/酢酸ビニル共

重合体の完全ケン化物あるいは部分ケン化物とは、エチレンと酢酸ビニルの共重合体をアルコールシス反応等によつてケン化したものであり、一般式(9)、(10)で表わされる重合体を意味する。



また、一般式(9)、(10)で表わされるような化学変成を施したのもでも良い。



本発明で使用されるポリ酢酸ビニルの完全ケン化物（ポリビニルアルコール）、部分ケン化物とは一般式(9)、(10)で表わされる重合体を意味する。

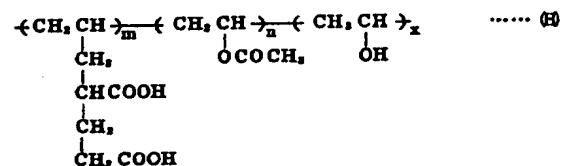
本発明で使用されるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン単独重合体および主としてオキシメチレン単位からなり、主鎖中に2～8個の隣接する炭素原子を有するオキシアルキレン単位を15重量%以下含有するオキシメチレン共重合体を意味する。

オキシメチレン単独重合体はたとえば実質的に無水のホルムアルデヒドを有機アミンのような塩基性重合触媒を含有する有機溶剤中に導入して重合した後、無水酢酸により末端をアセチル化して製造する。

また、オキシメチレン共重合体はたとえば実質的に無水のトリオキサンあるいはテトラオキサンのようなホルムアルデヒドの環状オリゴマーとエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサセパンのような共重合成分とをシクロヘキサンのような有機溶剤中に溶解あるいは懸濁した後、三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラートのようなルイス酸触媒を添加して重合し、不安定末端を分解除去して製造する。



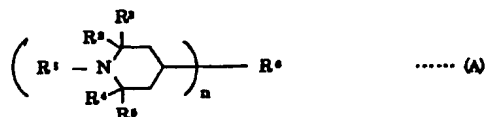
また、一般式(14)、(15)のように化学変成を施したのもでも良い。



添加量はポリオキシメチレン 100 重量部に対して 0.001～5 重量部、好ましくは 0.01～3 重量部、さらに好ましくは 0.1～2 重量部である。0.001 重量部より少ないとポリオキシメチレンの耐熱安定性は十分でなく、5 重量部を越えると機械物性が低下する。

あるいは溶剤を全く使用せずにセルフクリーニング型攪拌機の中へトリオキサンあるいはテトラオキサンのようなホルムアルデヒドの環状オリゴマー、共重合成分、触媒を導入して塊状重合した後、さらに不安定末端を分解除去して製造する。

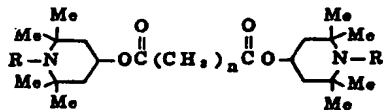
特に好ましいのはルイス酸触媒の存在下にホルムアルデヒドおよび／またはホルムアルデヒドの環状オリゴマーと他の環状エーテルとを実質的に無水、無溶剤の条件下に重合せしめ、次いで一般式(A)で表わされるヒンダードアミン化合物を添加し、重合反応を停止して得られる重合体である。



(式中、R¹は水素原子または炭素原子1～30の1価の有機残基を表わす。R²～R⁵は炭素数1～5のアルキル基を表わし、それぞれ同一であ

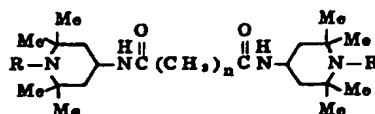
つても異なつていても良い。 n は 1 以上の整数
を、 B^a は n 価の有機残基を表わす。))

具体的には次のような化合物が挙げられる。



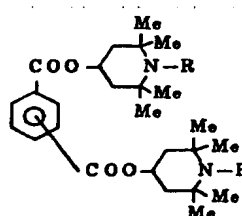
K	n	R
A-1	0	H
A-2	0	M _o
B-1	1	H
B-2	1	M _o
C-1	2	H
C-2	2	M _o
D-1	3	H
D-2	3	M _o

K	n	R
E-1	4	H
E-2	4	M _o
F-1	6	H
F-2	6	M _o
G-1	8	H
G-2	8	M _o
H-1	10	H
H-2	10	M _o

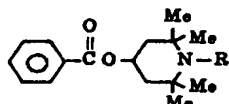


K	n	R
I-1	0	H
I-2	0	M_0
J-1	1	H
J-2	1	M_0
K-1	4	H
K-2	4	M_0

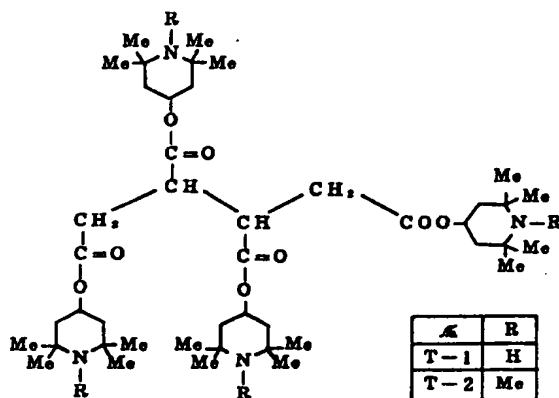
K	n	R
L-1	6	H
L-2	6	Me
M-1	8	H
M-2	8	Me
N-1	10	H
N-2	10	Me



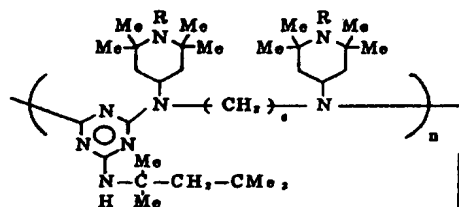
№	配向	R
P-1	o-配向	H
P-2	o-配向	M _o
Q-1	m-配向	H
Q-2	m-配向	M _o
R-1	p-配向	H
R-2	p-配向	M _o



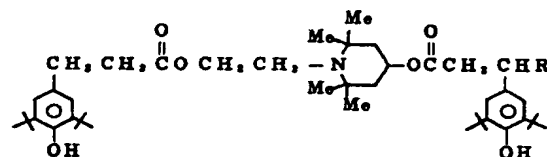
K	R
S-1	H
S-2	Me



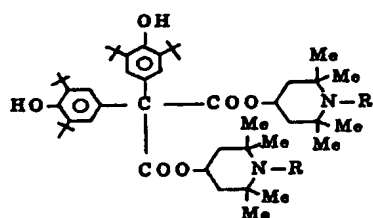
R	R
T-1	H
T-2	Me



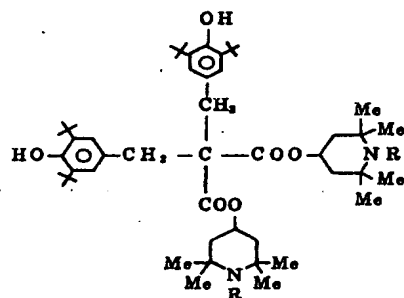
R	R
U-1	H
U-2	Mo



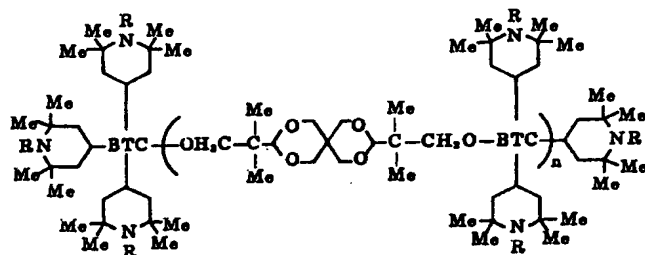
R	R
V-1	H
V-2	Mo



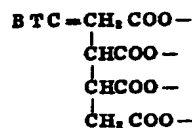
W	R
W-1	H
W-2	Me



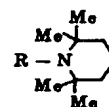
X	R
X-1	H
X-2	Me



Z	R
Z-1	H
Z-2	Me



Y	R
Y-1	H
Y-2	Me



これらの中でもとりわけ1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン(Z-2)、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート(G-1)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート

ト(G-2)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル(T-1)、ポリ〔(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチレンブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ〕〕(U-1)が好ましい。

ヒンダードアミン化合物はそのままの形で添加しても良いが、重合触媒との接触を促進する意味で有機溶剤の溶液として添加しても良い。その際の有機溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、ローヘキサンのような脂肪族炭化水素、メタノール、エタノールなどのアルコール類、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類が挙げられる。

ヒンダードアミン化合物は使用した重合触媒

と等モル以上のヒンダードアミン構造が存在するような量を添加するのが好ましい。ヒンダードアミン構造のモル数が使用した重合触媒のモル数より少なくても触媒失活効果は見られるが、得られたポリマの耐熱安定性が若干低下するので目的とする耐熱安定性の程度に応じて添加量を調整する必要がある。

本発明の組成物には公知の着色剤(顔料、染料)、カーボンブラック等の導電剤、難燃剤、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、ガラス粉末等の補強剤、シリカ、クレイ等の充填剤、タルク等の核剤、エチレンビスステアロアミドのような滑剤あるいは離型剤、可塑剤、接着剤、粘着剤、帯電防止剤等を任意に含有せしめることができるが、特にホルムアルデヒドと反応してホルムアルデヒドをメチロール基として捕捉することのできる窒素化合物を添加するとさらに耐熱安定性が向上するので好ましい。

そのような窒素化合物としては、アミド化合

物、クレタン化合物、ビリジンを誘導体、ピロリドン誘導体、尿素誘導体、トリアジン誘導体、ヒドラジン誘導体、アミジン化合物が挙げられ、具体的には、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジフェニルホルムアミド、N, N-ジフェニルアセトアミド、N, N-ジフェニルベンズアミド、N, N, N', N'-テトラメチルアジバミド、シウ酸ジアニリド、アジピン酸ジアニリド、N-フェニルアセトアニリド、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12などのラクタム類の単独重合体ないしは共重合体、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ダイマ酸のようなジカルボン酸とエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンのようなジアミンから誘導されるポリアミドの単独重合体ないしは共重合体、ラクタム類とジカルボン酸およびジアミンから誘導されるポリアミド共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、N,

リアジン誘導体、N-フェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、チオ尿素、N-フェニルチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素、エチレンジアミン、ノナメチレンポリ尿素などの尿素誘導体、フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、ベンズアルデヒドのヒドラゾン、ベンズアルデヒドのセミカルバゾン、ベンズアルデヒドの1-メチル-1-フェニルヒドラゾン、ベンズアルデヒドのチオセミカルバゾン、4-(ジアルキルアミノ)ベンズアルデヒドのヒドラゾンなどのヒドラジン誘導体、ジシアンジアミド、グアンチン、グアニジン、アミノグアニジン、グアニン、グアナクリン、グアノクロール、グアノキサン、グアノシン、アミロリド、N-アミジノ-3-アミノ-6-クロロピラジンカルボキシアミドなどのアミジン化合物、ポリ(2-ビニルビリジン)、ポリ(2-メチル-5-ビニルビリジン)、ポリ(2-エチル-5-ビニルビリジン)、2-ビニルビリジン/2-メチル-5-ビニルビリジン共重合体、2-ビニ

N-ビス(ヒドロキシメチル)スベルアミド、ポリ(γ-メチルグルタマート)、ポリ(γ-エチルグルタマート)、ポリ(N-ビニルラクタム)、ポリ(N-ビニルピロリドン)などのアミド化合物、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートと1,4-ブタンジオールなどのグリコールおよびポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリブチレンアジバート、ポリカプロラクトンなどの高分子グリコールから誘導されるポリウレタン、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N'-ジフェニルメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N'-トリメチロールメラミン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシトリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシトリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシルトリアジン、メレム、メラムなどのト

ルビリジン/スチレン共重合体などのビリジン誘導体などである。

添加量はポリオキシメチレン100重量部に対して0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部である。0.001重量部より少ないとポリオキシメチレンの耐熱安定性は十分でなく、5重量部より多いと機械物性が低下したり、ブリード現象が見られる。

〔実施例〕

以下、実施例によつて本発明を説明する。

なお、実施例中および比較例中に示される成形品の機械物性、MI、ポリマ融点、結晶化温度、耐オイル性、熔融トルク低下速度は次のようにして測定した。

成形品の機械物性

5オンスの射出能力を有する射出成形機を用いて $\frac{1}{8}$ inch厚× $\frac{1}{2}$ inch幅の引張試験片、 $\frac{1}{2}$ inch厚× $\frac{1}{2}$ inch幅のアイソット衝撃試験片を射出成形した。これらの試験片を用いてASTM

D 638 に従って引張特性を、ASTM D 256 に従ってVノッチ入のアイゾット衝撃値を測定した。

MI (メルト・インデックス)

80℃の熱風循環オープン中で3時間乾燥したペレットを用い、ASTM D 1238 に従って温度190℃、荷重2160gで測定した。

ポリマ融点 (T_m)、結晶化温度 (T_c)

デュポン社製熱分析機 1090/1091 の差動走査熱量計を用い、10℃/minの昇温速度で昇温してポリマ融点を測定し、10℃/minの降温速度で降温して結晶化温度を測定した。

耐オイル性

100℃に加熱したASTM Ⅲ3 オイル中に引張試験片を浸漬し、10日、20日、30日後に取出して引張試験を行った。

溶融トルク低下速度

東洋精機製ラゴプラストミル 100 cc ミキサ中に90gのペレットを投入し、220℃/60 rpmで溶融混練してトルクの低下速度を測定し

抜出したスラリーは、ろ過して重合体を分別し、アセトン、水、アセトンの順に洗浄した。室温で乾燥後、重合体の10倍量の無水酢酸中に投入し、さらに無水酢酸の0.1重量%に相当する酢酸ナトリウムを添加して139℃で5時間、加熱攪拌した。反応混合物を室温まで冷却した後析出している重合体を分別した。水、アセトン、水の順で洗浄した後、120℃で熱風乾燥した。このポリマの融点は175℃、結晶化温度151℃、MI = 15.6であった。

ポリオキシメチレン POM-2 の製造

1本の軸につき26枚の凸レンズ型ペダルを有する2軸のニーダー (30mmφ, L/D=10.2) に下記の原料を連続的に供給して重合を行った。

原 料	供給量
① 溶融トリオキサン	866g/h
② アセタール (アセトアルデヒドのジエチルアセタール)	トリオキサンに対して 500 倍 溶解
③ 1, 3-ジオキサラン	27 g/h
④ 三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラート	0.09 g/h
⑤ ベンゼン	2 g/h

た。低下速度が大きいほど熱的に不安定である。このテストはリサイクル性の目安となる。

参考例 1 ポリオキシメチレンの製造

ポリオキシメチレン POM-1 の製造

十分に乾燥したパラホルムアルデヒドを150℃で熱分解し、発生したホルムアルデヒドガスをシクロヘキサノール中に導入してシクロヘキサノールのヘミホルマールを製造した。反応混合物を蒸留してヘミホルマールを塔底より分離し、これを160℃で熱分解して純粋なホルムアルデヒドガスを得た。

このホルムアルデヒドガスを 1×10^{-4} mol./g のテトラブチルアンモニウムプロピオネートを含むシクロヘキサン 600 部中に 100 部/h の割合で導入した。この間反応温度は30℃に保ち、適宜重合体を含むスラリーを連続的に抜出した。

また、抜出したスラリーに見合う反応溶媒 (テトラブチルアンモニウムプロピオネートを含むシクロヘキサン) を連続的に供給した。

重合温度は外部ジャケットに温水を流すことにより約80℃にコントロールし、回転数は175 rpmに設定した。分子量調節剤としてのアセタールはトリオキサン中に溶解し、重合触媒としての三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラートはベンゼン中に溶解してニーダーへ供給した。また、1, 3-ジオキサランと触媒溶液はニーダーへ供給する直前に予備混合されるように、30℃/滞留時間2分の予備混合ゾーン (配管内混合) を設けた。このようにして得られた重合体粉末を5%アンモニア水溶液中に投入して攪拌した。重合体粉末を分別し、水、アセトン、水の順で洗浄後、15%アンモニア水溶液中に投入し、オートクレープ中、150℃で4時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、析出している重合体を分別し、水、アセトン、水の順で洗浄した。さらに80℃の熱風循環オープン中で3時間乾燥した。このポリマの融点は169℃、結晶化温度は147℃、MI = 9.0であった。

ポリオキシメチレン POM-3 の製造

POM-2 と同様にして重合し、ニーダーから吐出した白色粉末状の重合体 100 重量部に対し、0.27 重量部のビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート (Ciba-Geigy 社製 "Sanol LS 765") を 2 重量部のベンゼン中に溶解した溶液を添加し、ヘンシエルミキサー中で 10 分間攪拌混合して触媒失活を行った。さらに 80℃ に設定した熱風循環オーブン中で 3 時間乾燥した。

このポリマの融点は 168℃、結晶化温度 145℃、MI = 8.7 であった。

実施例 1 ~ 23

参考例で製造したポリオキシメチレン POM-1 ~ POM-3 に対して表 1 に示す配合比で各種添加剤を添加し、45 mmφ、L/D = 31.5 のベント付 2 軸押出機により熔融混練した。混練温度は 220 ~ 240℃ に設定し、減圧度は 40 ~ 50 mmHg とした。得られた組成物の物性測定結果を表 2 に示す。

酸化防止剤 1, 6-ヘキサジオール-ビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)

GA-80 : Sumilizer GA-80 住友化学製

酸化防止剤 3, 9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5.5)ウンデカン

エパール EP-E105 : クラレ製 エチレン/ビニルアルコール共重合体 融点 164℃、MI=5.5

デミラン D-229 : 武田薬品製 エチレン/酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物

融点 95℃、MI = 72

デミラン C-1550 : 武田薬品製 エチレン/酢酸ビニル共重合体部分ケン化物の変性体

融点 73℃、MI = 15.0

実施例 1 ~ 4、7 ~ 10、13 ~ 20 より、ポリオキシメチレンに対してヒンダードフェノール、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩

比較例 1 ~ 18

参考例で製造したポリオキシメチレン POM-1 ~ POM-3 に対して表 3 に示す配合比で各種添加剤を添加し、45 mmφ、L/D = 31.5 のベント付 2 軸押出機により熔融混練した。混練温度は 220 ~ 240℃ に設定し、減圧度は 40 ~ 50 mmHg とした。得られた組成物の物性測定結果を表 4 に示す。

なお、表 1、3 に示されている添加剤の略称あるいは商品名は以下の化合物を意味する。

I r 1010 : Irganox 1010 テバ・ガイガー社製

酸化防止剤 ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)

I r 245 : Irganox 245 テバ・ガイガー社製

酸化防止剤 トリエチレングリコール-ビス(3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)

I r 259 : Irganox 259 テバ・ガイガー社製

類、ポリ酢酸ビニル系重合体のケン化物を配合した樹脂組成物は耐熱安定性、耐オイル性に優れることがわかる。また、ヒンダードフェノールの種類、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩類の種類、ポリ酢酸ビニル系重合体のケン化物の種類によらず耐熱安定性、耐オイル性に優れていることがわかる。

実施例 5 ~ 6、11 ~ 12、20 ~ 23 より、さらに含窒素化合物(ホルムアルデヒド捕捉剤)を添加配合することにより熔融トルク安定性が向上することがわかる。

実施例 13 ~ 23 より、ヒンダードアミン化合物により触媒失活して得られたポリマ POM-3 をベースポリマとして用いることにより、特に安定な樹脂組成物が得られることがわかる。

比較例 1、7、13 より、ヒンダードフェノールを添加しないと初期物性が極端に低下するばかりでなく、耐オイル性も極めて低いことがわかる。

比較例 2、8、14 よりアルカリ金属あるいは

アルカリ土類金属塩類を添加しないと熔融トルク安定性、耐オイル性が低下することがわかる。

比較例 3、9、15 より、ポリ酢酸ビニル系重合体のケン化物を添加しないと熔融トルク安定性、耐オイル性が低下することがわかる。

比較例 4、10、16 よりヒンダードフェノールを多量に添加すると初期物性、耐オイル性が低下することがわかる。またブリード現象が見られた。

比較例 5、11、17 より、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属塩類を多量に添加すると初期のアイゾット衝撃値、熔融トルク安定性、および耐オイル性が低下することがわかる。

比較例 6、12、18 より、ポリ酢酸ビニル系重合体のケン化物を多量に添加すると初期の引張強度、耐オイル性が低下することがわかる。

表 1 実施例の配合処方

実施例	POMの種類 (重量部)	ヒンダードフェノールの種類 (重量部)	金属塩類の種類 (重量部)	ポリビニルセアレート系重合体のケン化物 (重量部)	その他の添加剤 (重量部)
実施例-1	POM-1 (100)	Ir 245 (0.5)	Ca (OH) ₂ (0.1)	エーテルEP-E105 (0.2)	—
2	" (")	" (")	ステアリン酸カルシウム (")	" (")	—
3	" (")	Ir 259 (")	Ca (OH) ₂ (")	デミランD-229 (")	—
4	" (")	UA-80 (")	" (")	デミランC-1550 (")	—
5	" (")	Ir 245 (")	ステアリン酸カルシウム (")	エーテルEP-E105 (")	メラミン (0.1)
6	" (")	" (")	" (")	" (")	ジシアジアミド (")
7	POM-2 (")	Ir 245 (")	Mg (OH) ₂ (")	エーテルEP-E105 (")	—
8	" (")	" (")	パルミチン酸カルシウム (")	デミランD-229 (")	—
9	" (")	Ir 1010 (")	リノール酸カルシウム (")	デミランC-1550 (")	—
10	" (")	UA-80 (")	ステアリン酸カルシウム (")	エーテルEP-E105 (")	—
11	" (")	Ir 245 (")	Sr (OH) ₂ (")	" (")	メラミン (0.1)
12	" (")	" (")	ステアリン酸バリウム (")	" (")	ジシアジアミド (")
13	POM-3 (")	Ir 1010 (")	Ca (OH) ₂ (")	エーテルEP-E105 (")	—
14	" (")	Ir 259 (")	Mg (OH) ₂ (")	" (")	—
15	" (")	Ir 245 (")	Ca (OH) ₂ (")	" (")	—
16	" (")	" (")	ステアリン酸カルシウム (")	" (")	—
17	" (")	" (")	パルミチン酸カルシウム/ステアリン酸カルシウム (0.05/0.05)	" (")	—
18	" (")	GA-80 (")	ステアリン酸カルシウム (0.1)	デミランD-229 (")	—
19	" (")	" (")	Sr (OH) ₂ (")	デミランC-1550 (")	—
20	" (")	Ir 245 (")	ステアリン酸カルシウム (")	エーテルEP-E105 (")	メラミン (0.1)
21	" (")	" (")	パルミチン酸カルシウム/ステアリン酸カルシウム (0.05/0.05)	" (")	ジシアジアミド (")
22	" (")	GA-80 (")	ステアリン酸カルシウム (0.1)	デミランD-229 (")	エチレン尿素 (")
23	" (")	" (")	リノール酸ナトリウム (")	エーテルEP-E105 (")	ナイロン6/6, 6/6, 10 3元共重合体 (0.1)

表 2 実施例の物性測定値

実施例	初期物性			熔融トルク低下速度	耐オイル性(100℃・引張強度)		
	引張強度 (MPa)	アイソット衝撃 (Vノッチ) (J/m)	M I 190℃/2,160分 (g/10分)	220℃/60 rpm (kg・cm/min)	10日後 (MPa)	20日後 (MPa)	30日後 (MPa)
実施例 1	72	70	16.7	1.99	68	65	43
" 2	72	71	16.9	2.01	69	65	44
" 3	72	70	16.6	2.02	68	64	44
" 4	71	70	16.5	1.98	68	65	43
" 5	71	70	16.8	1.90	69	64	44
" 6	70	70	17.0	1.89	68	64	44
" 7	64	66	9.4	1.44	62	59	45
" 8	63	65	9.4	1.43	61	59	46
" 9	63	66	9.6	1.44	61	58	46
" 10	64	65	9.3	1.50	61	59	45
" 11	63	66	9.4	1.31	62	58	46
" 12	63	64	9.5	1.29	62	58	46
" 13	63	64	9.1	0.61	62	60	50
" 14	64	64	9.2	0.63	63	61	51
" 15	63	66	9.3	0.64	63	60	49
" 16	64	65	9.3	0.61	63	60	50
" 17	64	66	9.2	0.62	63	61	50
" 18	63	65	9.3	0.62	63	61	50

表 2 (続き)

実施例	初期物性			熔融トルク低下速度	耐オイル性(100℃・引張強度)		
	引張強度 (MPa)	アイソット衝撃 (Vノッチ) (J/m)	M I 190℃/2,160分 (g/10分)	220℃/60 rpm (kg・cm/min)	10日後 (MPa)	20日後 (MPa)	30日後 (MPa)
実施例 19	64	66	9.3	0.61	63	60	51
" 20	65	65	9.2	0.50	63	60	49
" 21	63	65	9.2	0.51	62	61	50
" 22	64	64	9.2	0.51	62	60	51
" 23	64	66	9.2	0.52	63	60	51

表 3 比較例の配合処方

比較例	POMの種類 (重量部)	ヒンダードフェノールの種類 (重量部)	金属塩類の種類 (重量部)	PVAケン化物 (重量部)
比較例-1	POM-1 (100)	-	Ca (OH) ₂ (0.1)	エーテルEP-E105 (0.2)
" 2	" (")	Ir 1010 (0.5)	-	デミランD-229 (")
" 3	" (")	Ir 259 (")	Mg (OH) ₂ (0.1)	-
" 4	" (")	Ir 245 (10.0)	リンノール酸カルシウム (")	エーテルEP-E105 (0.2)
" 5	" (")	GA-80 (0.5)	Ca (OH) ₂ (10.0)	(")
" 6	" (")	GA-80 (")	" (0.1)	デミランC-1550 (10.0)
" 7	POM-2 (")	-	Ca (OH) ₂ (0.1)	デミランD-229 (0.2)
" 8	" (")	Ir 259 (0.5)	-	エーテルEP-E105 (")
" 9	" (")	Ir 245 (")	Mg (OH) ₂ (0.1)	-
" 10	" (")	GA-80 (10.0)	パルミチン酸カルシウム (")	デミランC-1550 (0.2)
" 11	" (")	Ir 1010 (0.5)	リンノール酸ナトリウム (10.0)	エーテルEP-E105 (")
" 12	" (")	GA-80 (")	Mg (OH) ₂ (0.1)	デミランD-229 (10.0)
" 13	POM-3 (")	-	Ca (OH) ₂ (0.1)	デミランD-229 (0.2)
" 14	" (")	Ir 245 (0.5)	-	エーテルEP-E105 (")
" 15	" (")	Ir 1010 (")	Mg (OH) ₂ (0.1)	-
" 16	" (")	GA-80 (10.0)	ステアリン酸カルシウム (")	デミランD-229 (0.2)
" 17	" (")	Ir 245 (0.5)	Sr (OH) ₂ (10.0)	エーテルEP-E105 (")
" 18	" (")	Ir 259 (")	Mg (OH) ₂ (0.1)	エーテルEP-E105 (")

表 4 比較例の物性測定値

比較例	初期物性			溶融トルク低下速度	耐オイル性 (100℃・引張強度)		
	引張強度 (MPa)	アイゾット衝撃 (Vノッチ) (J/m)	MI 190℃/2,160分 (g/10分)	220℃/60rpm (kg・cm/min)	10日後 (MPa)	20日後 (MPa)	30日後 (MPa)
比較例 1	31	29	67.0	- ※	20	11	5
" 2	70	70	17.4	3.08	62	54	31
" 3	70	71	17.2	2.86	63	56	36
" 4	61	60	16.9	2.00	56	50	30
" 5	68	48	17.1	2.54	60	50	30
" 6	59	69	16.9	1.92	57	54	50
" 7	33	28	64.0	- ※	21	13	8
" 8	64	65	10.3	1.73	57	49	28
" 9	63	64	9.5	1.60	57	50	32
" 10	51	62	9.2	1.46	47	41	25
" 11	54	41	10.6	1.81	48	40	24
" 12	50	60	11.0	1.30	48	50	42
" 13	36	38	46.0	- ※	27	18	11
" 14	63	64	9.5	1.08	56	47	28
" 15	64	63	9.3	0.88	58	49	33
" 16	52	62	9.0	0.66	48	42	25
" 17	56	40	10.0	0.98	50	41	25
" 18	50	61	9.3	0.70	48	51	40

※ トルク値が低すぎて正確なトルク低下速度が読み取れない。

〔発明の効果〕

本発明の樹脂組成物は機械物性、熱安定性、耐オイル性に優れているので自動車部品、機械機構部品など広範な用途に使用することができる。

特許出願人 東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.